



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 種結晶を用いた昇華再結晶法によって炭化珪素単結晶を成長させる工程を包含する炭化珪素単結晶の製造方法であって、成長雰囲気ガスとして不活性ガス中に1ppm～90%の水素ガスを含有させたものを用いることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、炭化珪素単結晶の製造方法に関するものである。詳しく述べると、本発明は、青色発光ダイオードや電子デバイスなどの基板ウェハとなる良質で大型の単結晶インゴットの成長方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】炭化珪素(SiC)は、耐熱性および機械的強度に優れ、放射線に強いなどの物理的、化学的性質から耐環境性半導体材料として注目されている。特に、6H型の炭化珪素単結晶は室温で約3eVの禁制帯幅を持ち、青色発光ダイオード材料として用いられている。しかしながら、大面積を有する高品質の炭化珪素単結晶を、工業的規模で安定に供給し得る結晶成長技術は、いまだ確立されていない。それゆえ、炭化珪素は、上述のような多くの利点および可能性を有する半導体材料にもかかわらず、その実用化が阻まれていた。

【0003】従来、研究室程度の規模では、例えば、昇華再結晶法(レーリー法)で炭化珪素単結晶を成長させ、半導体素子の作製が可能なサイズの炭化珪素単結晶を得ていた。しかしながら、この方法では、得られた単結晶の面積が小さく、その寸法および形状を高精度に制御することは困難である。また、炭化珪素が有する結晶多形および不純物キャリア濃度の制御も容易ではない。また、化学気相成長法(CVD法)を用いて珪素(Si)などの異種基板上にヘテロエピタキシャル成長させることにより立方晶の炭化珪素単結晶を成長させることも行われている。この方法では、大面積の単結晶は得られるが、基板との格子不整合が約20%もあることなどにより多くの欠陥を含む( $\sim 10^7 \text{ cm}^{-2}$ )炭化珪素単結晶しか成長させることができず、高品質の炭化珪素単結晶を得ることは容易でない。これらの問題点を解決するために、種結晶を用いて昇華再結晶を行う改良型のレーリー法が提案されている(ユーエム タイロヴ(Yu. M. Tairov)およびブイエフ ツベコフ(V. F. Tsvetkov)、ジャー クリスタル グロース(J. Crystal Growth)、52巻(1981年)、ページ146～150)。この方法を用いれば、結晶多形および形状を制御しながら、炭化珪素単結晶を成長させることができる。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記従来方法で炭化珪素単結晶を成長した場合、マイクロパイプ欠陥と呼ばれる結晶を成長方向に貫通する直径数ミクロンのピンホー

ルが $10^2 \sim 10^3 \text{ cm}^{-2}$ 程度成長結晶に含まれていた。ピージー ノイデック(P. G. Neudeck)ら、アイイーイーイー エレクトロン デバイス レターズ(IEEE Electron Device Letters)、15巻(1994年)、ページ63～65に記載されているように、これらの欠陥は素子を作製した際に、漏れ電流等を引き起こし、その低減は炭化珪素単結晶のデバイス応用における最重要課題とされている。また、炭素過剰により発生する単結晶中の黒いインクルージョンも著しくウェハの品質を低下させるものである。

【0005】通常、種結晶を用いた昇華再結晶法では原料の温度、原料と種結晶との間の温度勾配、Ar等の不活性雰囲気ガスの圧力等を制御して、六方晶系(6H型、4H型)および菱面体晶系(15R型、21R型)の炭化珪素単結晶が成長されている。この際、Si、Si<sub>2</sub>C、SiC<sub>2</sub>といった分子種が原料から発生し、炭化珪素単結晶の成長に関与していることが調べられている(ジェー ドロワート(J. Drowart)ら、ジェー フィジカル ケミストリー(J. Physical Chemistry)、29巻(1958年)、ページ1015～1021)。しかしながら、各分子種の割合は、坩堝として黒鉛を用いているために、炭素原子と珪素原子が同数存在する化学量論比的な炭化珪素単結晶を成長する条件から、大きく炭素過剰の条件になってしまっている。炭素過剰の条件で成長が行われた場合、黒色のインクルージョン等の炭素に関する異常物が単結晶に取り込まれ、さらにこれらが原因となってマイクロパイプ等の欠陥が発生する。

【0006】したがって、本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、欠陥の少ない良質の単結晶を、再現性良く製造し得る炭化珪素単結晶の製造方法を提供することを目的とするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の単結晶炭化珪素の製造方法は、炭化珪素からなる原材料を加熱昇華させ、炭化珪素単結晶からなる種結晶上に供給し、この種結晶上に炭化珪素単結晶を成長する方法において、雰囲気ガスとしてアルゴン等の不活性ガス中に1ppm～90%の水素ガスを含有させたものを用いる。

【0008】すなわち、上記諸目的は、種結晶を用いた昇華再結晶法によって炭化珪素単結晶を成長させる工程を包含する炭化珪素単結晶の製造方法であって、成長雰囲気ガスとしてアルゴン等の不活性ガス中に1ppm～90%の水素ガスを含有させたものを用いることを特徴とする炭化珪素単結晶の製造方法によって達成される。

## 【0009】

【作用】本発明の製造方法では、成長に寄与する分子種の拡散を制御するAr等の不活性雰囲気ガス中に水素ガスを混合させることにより、従来の製造方法で問題となっていた炭素過剰の成長条件を緩和し、黒色のインクルージョン等の炭素に関する異常物、さらにこれらが原因

3

となって発生するマイクロパイプ等の欠陥を抑制し、良質の炭化珪素単結晶を、再現性良く製造できる。雰囲気ガス中の水素ガスは、成長表面で熱分解し、表面に水素原子を供給する。成長表面に供給された水素原子は過剰炭素を選択的にエッチングし、表面における珪素と炭素の供給比を理想的な化学量論比炭化珪素単結晶の作製条件に近付ける。

【0010】

【実施例】以下に、本発明の実施例を述べる。

【0011】図1は、本発明の製造装置であり、種結晶を用いた改良型レーリー法によって単結晶炭化珪素を成長させる装置の一例である。まず、この単結晶成長装置について簡単に説明する。結晶成長は、種結晶として用いた炭化珪素単結晶基板1の上に、原料である炭化珪素粉末2を昇華再結晶させることにより行われる。種結晶の炭化珪素単結晶基板1は、黒鉛製坩堝3の蓋4の内面に取り付けられる。原料の炭化珪素粉末2は、黒鉛製坩堝3の内部に充填されている。このような黒鉛製坩堝3は、二重石英管5の内部に、黒鉛の支持棒6により設置される。黒鉛製坩堝3の周囲には、熱シールドのための黒鉛製フェルト7が設置されている。二重石英管5は、真空排気装置により高真空排気(10<sup>-5</sup>Torr以下)でき、かつ内部雰囲気をArと水素ガスの混合ガスにより圧力制御することができる。また、二重石英管5の外周には、ワークコイル8が設置されており、高周波電流を流すことにより黒鉛製坩堝3を加熱し、原料および種結晶を所望の温度に加熱することができる。坩堝温度の計測は、坩堝上部および下部を覆うフェルトの中央部に直径2~4mmの光路を設け坩堝上部および下部からの光を取り出し、二色温度計を用いて行う。坩堝下部の温度を原料温度、坩堝上部の温度を種温度とする。

【0012】次に、この結晶成長装置を用いた炭化珪素単結晶の製造について実施例を説明する。まず、種結晶として、成長面方位が<0001>方向である六方晶系の炭化珪素からなる基板1を用意した。そして、この基板1を黒鉛製坩堝3の蓋4の内面に取り付けた。また、黒鉛製坩堝3の内部には、原料2を充填した。次いで、原料を充填した黒鉛製坩堝3を、種結晶を取り付けた蓋4で閉じ、黒鉛製フェルト7で被覆した後、黒鉛製支持棒6の上に乗せ、二重石英管5の内部に設置した。そして、石英管の内部を真空排気した後、ワークコイルに電流を流し原料温度を摂氏2000度まで上げた。その後、雰囲気ガスとしてArガスに水素を1%含んだ混合ガスを流入させ、石英管内圧力を約600Torrに保ちながら、原料温度を目標温度である摂氏2400度ま

4

で上昇させた。成長圧力である10Torrには約30分かけて減圧し、その後約20時間成長を続けた。この際の成長速度は約1mm毎時であった。成長中のArガス中の水素ガス濃度は、1ppm~90%の範囲に設定する必要がある。これより低濃度では、水素ガスによる過剰炭素のエッチング効果が期待できず、またこれより高濃度では、成長に寄与する分子種のArガスによる拡散制御が実現できない。

【0013】こうして得られた炭化珪素単結晶をX線回折およびラマン散乱により分析したところ、六方晶系の炭化珪素単結晶が成長したことを確認できた。成長した結晶は種結晶上より成長最表面まで均一で、また炭素に関する異常物も非常に少なく、高品質の炭化珪素単結晶であった。また、マイクロパイプ欠陥を評価する目的で、成長した単結晶インゴットを切断、研磨することにより{0001}面ウェハとした。その後、摂氏約530度の溶融KOHでウェハ表面をエッチングし、顕微鏡によりマイクロパイプ欠陥に対応する大型の正六角形エッチピットの数調べたところ、Arのみを雰囲気ガスとして用いた場合に比べ、マイクロパイプ欠陥が半減していることがわかった。

【0014】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、種結晶を用いた改良型レーリー法により、黒色のインクルージョン等の炭素に関する異常物、さらにこれらが原因となって発生するマイクロパイプが少ない良質の炭化珪素単結晶を再現性、および均質性良く成長させることができる。このような炭化珪素単結晶を成長用基板として用い、気相エピタキシャル成長法により、この基板上に炭化珪素単結晶薄膜を成長させれば、光学的特性の優れた青色発光素子、電気的特性に優れた高耐圧・耐環境性電子デバイスを製作することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造方法に用いられる単結晶成長装置の一例を示す構成図である。

【符号の説明】

1…炭化珪素単結晶基板(種結晶)、 2…炭化珪素粉末原料、3…黒鉛製坩堝、 4…黒鉛製坩堝蓋、5…二重石英管、 6…支持棒、7…黒鉛製フェルト、 8…ワークコイル、9…Arガス配管、10…Arガス用マスフローコントローラ、11…水素ガス配管、12…水素ガス用マスフローコントローラ、13…真空排気装置。

